



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 420 133 B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

⑯ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 14.06.95

⑯ Int. Cl. 5: C09D 4/06, C09D 133/04,
C08F 299/00, C08F 8/32

⑯ Anmeldenummer: 90118360.8

⑯ Anmeldetag: 25.09.90

Die Akte enthält technische Angaben, die nach
dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden
und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

⑯ Bindemittelzusammensetzung und deren Verwendung in Überzugsmitteln.

⑯ Priorität: 29.09.89 DE 3932517

Erfinder: Schubert, Walter, Dr.

Hintersudberg 91

D-5600 Wuppertal 12 (DE)

Erfinder: Bremer, Gerhard, Dr.

An der Waldmaar 68

D-5020 Frechen 1 (DE)

Erfinder: Brock, Thomas, Dr.

Kallweg 2

D-5030 Hürth-Hermülheim (DE)

Erfinder: Sadowski, Fritz, Dr.

Am Mühlenacker 35

D-5024 Brauweiler bei Köln (DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.04.91 Patentblatt 91/14

⑯ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
14.06.95 Patentblatt 95/24

⑯ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL SE

⑯ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 199 087
EP-A- 0 224 158

⑯ Patentinhaber: Herberts Gesellschaft mit be-
schränkter Haftung
Christbusch 25
D-42285 Wuppertal (DE)

⑯ Vertreter: Türk, Gille, Hrabal, Lelfert
Brucknerstrasse 20
D-40593 Düsseldorf (DE)

⑯ Erfinder: Bederke, Klaus, Dr.
Oststrasse 36
D-4322 Sprockhövel (DE)
Erfinder: Kerber, Hermann
Daniel-Schürmann-Weg 37
D-5600 Wuppertal 2 (DE)

EP 0 420 133 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Zwei-Komponenten-Bindemittel, das für Überzugsmittelzusammensetzungen geeignet ist.

In der DE-A-37 13 511 werden Zweikomponenten-Lackbindemittel auf der Basis von Methacrylsäure-2-acetoacetoxy-ethylestern sowie deren Umsetzungsprodukte mit Aldehyden oder Ketonen und Aminen beschrieben. Diese Systeme härten bei Raumtemperatur jedoch sehr langsam und führen zu gelb gefärbten Produkten.

In der EP-A-0 160 824 werden Zweikomponenten-Lacke auf der Basis von Umsetzungsprodukten von Verbindungen mit CH-aciden Gruppen mit olefinisch ungesättigten Verbindungen beschrieben. Als CH-acide Verbindungen werden keine Enamine genannt. Diese Systeme härten bei Raumtemperatur unzureichend und sind daher beispielsweise für Reparaturlackierungen auf dem Kraftfahrzeugsektor in Werkstätten, die keine Einbrennvorrichtungen haben, nicht geeignet.

Durch Erwärmen härtbarer Zweikomponenten-Überzugsmittel auf der Basis CH-acider Verbindungen und von Verbindungen mit mindestens zwei α, β -ungesättigten Gruppen werden auch in der EP-A-0 224 158 beschrieben. Als CH-acide Verbindungen werden dort Methantricarbonsäureamid-Gruppen enthaltende Verbindungen eingesetzt.

In der EP-A-0 203 296 wird ein isocyanatfreies Zweikomponenten-Bindmittelsystem beschrieben, das auf der Umsetzung von olefinisch ungesättigten Verbindungen mit geblockten Polyaminen beruht. Dieses System kann zwar bei Raumtemperatur gehärtet werden, jedoch werden Benzinbeständigkeit und Härte des Systems nur langsam erreicht; außerdem sind Glanz und Verlauf der Oberfläche nicht zufriedenstellend.

Diese Aufgabe wird gelöst durch das anspruchsgemäß definierte Bindemittel.

Das erfindungsgemäße Bindemittel kann organische Lösemittel enthalten, beispielsweise als Restlösemittel von der Herstellung oder durch nachträglichen Zusatz zur Einstellung günstiger Gebrauchsviskositäten. Solche Lösemittel können beispielsweise die später zur Herstellung der Überzugsmittel genannten sein.

Erfindungsgemäß wird als CH-acide Komponente eine Enaminkomponente A) mit mindestens zwei Enaminfunktionen im Molekül eingesetzt. Derartige Enaminkomponenten können hergestellt werden durch Umesterung eines aliphatischen β -Ketocarbonsäureesters mit einem Polyol und anschließende Umsetzung mit Aminen und/oder Ammoniak.

Geeignete β -Ketocarbonsäureester sind beispielsweise Ester der Acetessigsäure bzw. alkylsubstituierter Acetessigsäuren, wie α -und/oder γ -Methylacetessigsäure. Geeignete Ester dieser Säu-

ren sind solche mit aliphatischen Alkoholen, bevorzugt niederen Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol oder Butanol.

Als Polyole zur Umsetzung mit den β -Ketocarbonsäureestern kommen die der anspruchsgemäß Gruppen a) bis d) in Frage. Geeignete Alkandi- und -polyole der Gruppe a) sind solche mit geraden und verzweigten Ketten mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen. Sie enthalten mindestens zwei Hydroxyfunktionen, vorzugsweise jedoch mindestens drei. Beispiele hierfür sind Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Glycerin, Trimethylolpropan und Pentaeurythrit.

Beispiele für hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylate b) auf der Basis von (Meth)Acrylsäurehydroxyalkylestern mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil sind Hydroxylalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Alkoholen mit mindestens zwei Hydroxylgruppen, die 1,4-Butandiol-mono(meth)acrylat, 1,6-Hexandiol-mono(meth)acrylat oder 1,2,3-Propantriol-mono(meth)acrylat. Beispiele für hydroxylgruppenhaltige Poly(meth)acrylamide b) auf der Basis von (Meth)Acrylsäurehydroxyalkylamiden sind Amide der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Hydroxylalkylaminen oder Di(hydroxyalkyl)aminen mit jeweils 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, die eine oder mehrere Hydroxylgruppen aufweisen können, wie Acrylsäurehydroxyethylamid. Der in der vorliegenden Beschreibung und den Patentansprüchen verwendete Ausdruck (Meth)Acrylsäure soll Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bedeuten.

Die hydroxylgruppenhaltigen Poly(meth)acrylate der Komponente b) können Homo- oder Copolymerisate sein. Sie weisen einen Zahlenmittel des Molekulargewichts von 1000 bis 10000, bevorzugt von 3000 bis 6000 auf. Copolymerisierbare Monomere zur Herstellung der Copolymerisate sind α, β -ungesättigte Monomere, radikalisch polymerisierbare Monomere aus der Gruppe der Ester von α, β -ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, wobei Beispiele für die Alkoholkomponente Methyl-, Ethyl-, Propyl-Alkohol und deren Isomere und höhere Homologe sind. Weitere Beispiele sind Diester der Malein- oder Fumarsäure, wobei die Alkoholkomponente die gleiche wie vorstehend erwähnt ist. Weitere Beispiele sind vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol und Vinyltoluol. Weitere Beispiele sind Vinylester kurzkettiger Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat.

Die hydroxylgruppenhaltigen Poly(meth)acrylate der vorstehend definierten Komponente c) können modifizierte Poly(meth)acrylat-homo- und -copolymeren sein, wie sie unter b) beschrieben werden, deren Hydroxylgruppen ganz oder partiell mit cyclischen Estern, wie z. B. von Hydroxycarbonsäure mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Buty-

rolacton oder Caprolacton umgesetzt sein können. Die erhaltenen modifizierten Poly(meth)acrylate der Komponente c) weisen ein Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn von 1000 bis 10000 auf.

Beispiele für die Polyesterpolyole und Polyetherpolyole der Komponente d) sind solche mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn von 500 bis 2000. Spezielle Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie Adipinsäure oder Trimellithsäure, mit Polyolen, wobei die Polyole im Überschuß vorliegen. Weitere Beispiele sind Umsetzungsprodukte von Di- oder Triolen, wie Propandiol, Butandiol oder Glycerin, mit Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Die Synthese der Enaminkomponente mit mindestens zwei Enaminfunktionen kann beispielsweise über mehrere Stufen erfolgen. Das Polyol wird zunächst nach Entfernen von gegebenenfalls vorhandenem Lösemittel mit dem aliphatischen β -Ketocarbonsäureester umgeestert und nach Entfernen des freigewordenen Alkohols werden die erhaltenen β -Ketoester mit Ammoniak und/oder den primären oder sekundären Aminen unter Wasserabspaltung zur Enaminfunktion umgesetzt.

Bei der Umesterung des Polyols kann beispielsweise so verfahren werden, daß das, gegebenenfalls von Lösemittel durch Anlegen eines Vakuums befreite Polyol vorgelegt wird. Der β -Ketocarbonsäureester wird nun im Überschuß zugegeben, beispielsweise zugetropft. Die Reaktion erfolgt bei erhöhter Temperatur; der freigesetzte Alkohol wird aus dem System entfernt.

Zur Beschleunigung der Reaktion ist auch die Zugabe eines Katalysators möglich. Beispiele für derartige Katalysatoren sind Säuren, wie Ameisensäure oder p-Toluolsulfonsäure. Es ist günstig bei der Umesterung die Reaktionstemperatur kontinuierlich zu erhöhen (beispielsweise in Schritten von 10 °C/20 min), bis eine Temperatur erreicht ist, die knapp (etwa 10 °C) unterhalb des Siedepunktes des β -Ketocarbonsäureesters liegt. Nach quantitativer Umesterung wird der überschüssige β -Ketocarbonsäureester entfernt, beispielsweise durch Anlegen eines Vakuums. Anschließend kann das Gemisch abgekühlt und mit einem inertem, mit Wasser azeotrop destillierbaren Lösemittel, beispielsweise aromatischer Kohlenwasserstoff, wie Toluol oder Xylol verdünnt werden (beispielsweise auf Festkörpergehalte in der Größenordnung von 70%). Dann erfolgt die Umsetzung mit Ammoniak und/oder primärem oder sekundärem Amin. Diese kann beispielsweise durch Zutropfen einer wäßrigen Ammoniaklösung (beispielsweise mit Konzentrationen bis zu 25%) oder durch Zusetzen eines primären oder sekundären Amins im Unterschuß (etwa 90% bezogen auf den eingebauten β -Ketocarbonsäureester) erfolgen. Auch diese Reaktion kann katalysiert werden. Geeignete Katalysatoren sind Säuren, wie

Ameisensäure oder p-Toluolsulfonsäure. Das bei dieser Reaktion freiwerdende Wasser wird azeotrop mit dem inertem Lösemittel ausgekreist. Nach beendeter Reaktion kann auf einen gewünschten Festkörpergehalt eingestellt werden. Hierzu kann entweder vorhandenes Lösemittel ganz oder teilweise entfernt werden, z.B. durch Destillation. Es kann jedoch auch weiteres Lösemittel oder Wasser zugesetzt werden. Hierzu werden z.B. solche Lösemittel verwendet, die in den später zu bereitenden Überzugsmittelzusammensetzungen benötigt werden. Beispiele für solche Lösemittel werden später bei der Beschreibung der herstellbaren Überzugsmittelzusammensetzungen genannt.

5 Neben Ammoniak sind geeignete Amine zur Herstellung der Enaminkomponente primäre und sekundäre Amine. Es handelt sich dabei um aliphatische, lineare oder verzweigte und cycloaliphatische Monoamine, deren Alkylreste 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Bevorzugte Beispiele für primäre Amine sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, und insbesondere n-Hexyl- und n-Octylamin.

10 Bevorzugte Beispiele für sekundäre Amine sind Di-n-butylamin, Diisobutylamin, Diisopropylamin, Dimethylamin, Diocetylamin und Dicyclohexylamin.

20 Besonders vorteilhaft hat sich die Umsetzung mit sekundären Aminen erwiesen, wodurch tertiäre Enamine entstehen. Infolge der sperrigen Alkylgruppen am N-Atom wird eine mögliche Chelatisierung von Metallionen durch die Enaminstruktur behindert, so daß Verfärbungen, die durch derartige Chelatbildung auftreten können, weitgehend ausgeschlossen werden.

25 Als weitere Bindemittelkomponente B) wird in den erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen eine Verbindung eingesetzt, die mindestens zwei ungesättigte funktionelle Gruppen der allgemeinen Formel (I) $R_1 R_2 C = CR_3 - X$ aufweist, worin R_1 , R_2 , R_3 und X wie in den Ansprüchen definiert sind. Diese Gruppen können über kurz- oder langkettige Kohlenwasserstoffreste, Oligomere und/oder Polymere miteinander verbunden sein, wobei diese Oligomeren und Polymeren z.B. Zahlenmittel des Molekulargewichts (Mn) von 1000 bis 10000 aufweisen können. Als Oligomere und Polymere kommen beispielsweise gesättigte und/oder ungesättigte zwei oder mehrere Hydroxylgruppen enthaltende Polyether, Polyester oder Polyurethane in Frage, z. B. solche auf der Basis von Maleinsäure, Phthalsäure und Diolen, Hydroxylgruppen enthaltenden Acrylharzen, aliphatischen oder vorzugsweise aromatischen, gegebenenfalls Hydroxylgruppen enthaltenden Epoxidharzen, z.B. solchen auf der Basis von Diphenylopropan und/oder-methan, Hydantoin und/oder Aminharzen. Dabei kann der Rest der allgemeinen Formel (I) esterartig gebunden sein, z.B. durch Anlagerung von Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Derivaten an Epoxy-

gruppen von Epoxidharz oder durch Veresterung an Hydroxylgruppen von Polyolen. Geeignete mehrwertige Alkohole sind beispielsweise Alkandiole und Triole mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, die verschiedenen Propan-, Butan-, Hexan- und Octandiole, oder deren Homologe, die entsprechenden Oligomeren Ether, ferner Glycerin, Trimethylethan oder Trimethylolpropan, Hexantriol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Sorbit, sowie Polyvinylalkohol.

Die Gruppen der allgemeinen Formel (I) können auch über NH-Gruppen und/oder OH-Gruppen an Polyamine, Polyamide oder Polyiminoamide mit mindestens zwei NH-Gruppen oder mindestens einer NH-Gruppe und mindestens einer OH-Gruppe gebunden sein. Als NH-Gruppen enthaltende Ausgangsverbindungen für derartige Verbindungen können beispielsweise Di- und Polyamine genannt werden, wie Alkylendiamine und deren Oligomere, wie Ethylendiamin, Propylenediamin, Butylenediamin, Diethylentriamin, Tetramine und höhere Homologe dieser Amine, sowie Aminoalkohole wie Diethanolamin oder dergleichen. Als Amine kommen z.B. auch Aminocarbonsäureester mehrwertiger Alkohole in Frage. Als Verbindung mit NH-Gruppen kommen z.B. in Frage Acryl- oder Methacrylsäurepolyamide, ferner Polyurethane, z.B. Polyisocyanate, die in Form von Polyurethangruppen verkapt sind, wie solche, die durch Umsetzung von Hydroxyethylacrylat mit Polyisocyanaten erhalten werden, Amminharze wie Methoxymelamine, vorzugsweise Hexamethylmelamin, Harnstoffharze, wobei der Rest der allgemeinen Formel (I) mit der Gruppierung -CO- an die Amingruppen dieser Verbindungen als Amid gebunden ist. Falls diese Aminverbindungen über OH-Gruppen bzw. Hydroxylgruppen verfügen, ist es auch möglich, daß der Rest der Formel (I) esterartig oder aber über eine Ethergruppe an diese Verbindungen gebunden ist. Für die Etherbindung des Restes der Formel (I) kann man von einem Hydroxyalkylester oder einem Hydroxyalkylamid einer ungesättigten Säure wie Acrylsäure ausgehen.

Der Rest der allgemeinen Formel (I) in der Komponente B) kann von einer ein- oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäure, z. B. mit 2 bis 10, vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Zimtsäure, Crotonsäure, Citraconsäure, Mesoacronsäure, Dihydrolävulinsäure, Sorbinsäure, vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure abgeleitet sein.

Die Komponente B) kann frei von Lösemitteln sein oder aber Restlösemittel von ihrer Herstellung enthalten, z.B. aliphatische und/oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Festkörpergehalt kann auf gewünschte Werte eingestellt werden, z.B. durch Entfernen des Restlösemittels, beispielsweise durch Destillation oder durch Zusatz von Wasser

oder Lösemitteln, die für die anschließende Bereitung von Überzugsmitteln benötigt werden und später beschrieben werden. Bevorzugt wird das gleiche Lösemittel wie für die Komponente A) verwendet.

5 Die erfindungsgemäßen Bindemittel liegen als Zweikomponenten Systeme vor. Die Komponenten A) und B) werden getrennt gelagert und erst vor der Anwendung miteinander vermischt. Die Komponente A) enthält eingemischt als Komponente C) Katalysatoren in Form von Lewis-Basen oder Brönstedt-Basen, wobei die konjugierten Säuren der letzteren einen pKa-Wert von mindestens 10 haben. Die Komponente C) kann aus einem oder mehreren Katalysatoren bestehen. Als besonders geeignet erwiesen sich Lewis-Basen, wie z.B. solche der Gruppe von cycloaliphatischen Aminen, wie Diazabicyclooctan (DABCO), tert.-aliphatischen Aminen, wie Triethylamin, Tripropylamin, N-Methyl-diethanolamin, N-Methyl-diisopropylamin oder N-Butyl-diethanolamin, sowie Amidinen wie Diazabicycloundecen (DBU), und Guanidinen, wie z.B. N,N,N',N'-Tetramethylguanidin. Weitere Beispiele sind alkyl- oder arylsubstituierte Phosphane, wie z.B. Tributylphosphan, Triphenylphosphan, Tris-p-tolylphosphan, Methylidiphenylphosphan, sowie hydroxy- und aminfunktionalisierte Phosphane, wie z.B. Trishydroxymethylphosphan und Tris-dimethylamino-ethylphosphan.

10 30 Beispiele für die einsetzbaren Brönstedt-Basen sind Alkoholate, wie Natrium- oder Kaliummethylethylat, quartäre Ammoniumverbindungen, wie Alkyl-, Aryl- oder Benzylammoniumhydroxide oder -halogenide, wie z.B. Tetraethyl- oder Tetrabutylammoniumhydroxid oder -fluorid, sowie Trialkyl- oder Triarylphosphoniumsalze oder -hydroxide.

15 35 40 Die Menge der Katalysatoren beträgt im allgemeinen 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der Komponenten A) und B).

Das Verhältnis der Äquivalentgewichte der Komponenten A) und B) liegt bei 2:1 bis 1:1,5, z.B. bei 1 bis 1,5:1.

45 50 Das Äquivalentgewicht wird als die Menge in Gramm definiert, die jeweils 1 Mol der funktionellen Gruppe enthält, also bei der Komponente A) von der Enamingruppe und bei der Komponente B) von der olefinischen Doppelbindung.

Bei den erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen handelt es sich um sogenannte Zweikomponenten-Systeme. Dies bedeutet, daß die Komponenten A) und B) getrennt gelagert werden und erst vor der Anwendung bzw. zur Anwendung beispielsweise zur Herstellung von Überzugsmitteln vermischt werden. Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen können in üblicher Weise zu Überzugsmitteln, beispielsweise Lacken formuliert werden. Dies erfolgt im allgemeinen durch

Zusatz von Lösemitteln oder Wasser. Dabei ist es möglich, eine Mischung der Komponenten A), die auch die Komponente B) enthält, und B) zu bereiten und diese in üblicher Weise durch den Zusatz von Lösemitteln oder Wasser und üblichen Additiven zu Überzugsmitteln aufzuarbeiten. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit zunächst eine der Komponenten A) oder B) durch Zusatz von Lösemitteln oder Wasser und üblichen Additiven aufzubereiten und dann die andere Komponente zuzusetzen.

Geeignete organische Lösemittel für die Herstellung von Überzugsmitteln, beispielsweise Lacken, sind solche, wie sie auch bei der Herstellung der Einzelkomponenten A) und B) verwendet werden. Beispiele für derartige Lösemittel sind organische Lösemittel, wie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Toluol, Xylol, Gemische aliphatischer und/oder aromatischer Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether und Alkohole. Es sind dies lackübliche Lösemittel. Zur Herstellung der Überzugsmittel aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln können auch wässrige Lösungen bereitstehen. Hierzu können gegebenenfalls geeignete Emulgatoren verwendet werden, wie sie auf dem Lacksektor üblich sind.

Zur Herstellung der Überzugsmittel können übliche Additive zugesetzt werden, wie sie beispielsweise auf dem Lacksektor üblich sind.

Beispiele für solche Additive sind Pigmente, beispielsweise transparente oder deckende farbgebende Pigmente wie Titandioxid oder Ruß und Effektpigmente, wie Metallschuppenpigmente und/oder Perlglanzpigmente. Die erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen eignen sich besonders günstig für Überzugsmittel, die derartige Effektpigmente enthalten. Bevorzugt enthalten sie Effektpigmente zusammen mit transparenten farbgebenden Pigmenten oder deckende farbgebende Pigmente zusammen mit Füllstoffen.

Weitere Beispiele für Additive sind Füllstoffe, wie z.B. Talkum und Silikate; Weichmacher, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren und Verlaufsmittel, wie Silikonöle.

Die aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Überzugsmittel werden auf die gewünschte Applikationsviskosität durch entsprechende Regelung des Zusatzes von Lösemitteln und/oder Additiven eingestellt.

Die Überzugsmittel können je nach Mengenverhältnis der Komponenten A) zur Komponente B), Äquivalentgewicht und Katalysatormenge auf Topzeiten zwischen 1 und 24 Stunden eingestellt werden, so daß eine lange Verarbeitungsdauer der aus dem Zweikomponenten-Bindemittelsystem fertiggestellten Überzugsmittel gewährleistet ist.

Die Applikation der so hergestellten Überzugsmittel kann in üblicher Weise erfolgen, beispiels-

weise durch Tauchen, Spritzen, Streichen oder auf elektrostatischem Wege.

Die Aushärtung von aus den Überzugsmitteln erstellten Überzügen kann in einem weiten Temperaturbereich von beispielsweise -10 °C bis 200 °C erfolgen. Bevorzugt ist der Temperaturbereich von 20 °C bis 80 °C, beispielsweise Raumtemperatur.

Aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln können verschiedene Arten von Überzugsmitteln hergestellt werden, beispielsweise Lacke, die als pigmentierte Decklacke oder auch als Klarlacke bereitstehen können. Sie sind jedoch auch zur Herstellung von beispielsweise Füllern geeignet.

Die aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Überzugsmittel sind für Überzüge geeignet, die auf einer Vielzahl von Substraten haften, wie beispielsweise Holz, Textilien, Kunststoff, Glas, Keramik und insbesondere Metall. Die Überzugsmittel können auch im Mehrschichtverfahren eingesetzt werden. So können sie beispielsweise auf übliche Grundierungen, Basislacke, Füller oder auf bereits vorhandene Decklacke aufgetragen werden. Der Auftrag kann entweder auf die gehärteten Vorschichten erfolgen, oder naß-in-naß durchgeführt werden, wobei anschließend ein gemeinsames Einbrennen der Mehrschichtüberzüge erfolgt. Es sind sämtliche üblichen Vorbeschichtungen geeignet.

Ein bevorzugtes Anwendungsbereich für die erfindungsgemäßen Bindemittel stellt die Bereitstellung von Überzugsmitteln für Lackierungen auf dem Gebiet des Kraftfahrzeugsektors dar. Durch die günstigen Härtungsbedingungen der aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Überzugsmittel sind diese besonders auch für Kraftfahrzeug-Reparaturlackierungen geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch Verfahren zur Herstellung von Überzügen auf verschiedenen Substraten, bei denen auf das Substrat ein aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestelltes Überzugsmittel appliziert wird, worauf getrocknet und gehärtet wird. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittelzusammensetzungen in Klarlacken, Füllern oder Decklacken.

In jedem Falle erhält man mit den aus den erfindungsgemäßen Bindemitteln hergestellten Überzugsmitteln Filme mit gutem Glanz, guter Härte und guter Wasser und Lösemittelbeständigkeit, insbesondere Benzinbeständigkeit. Die Aushärtung erfolgt sehr rasch; so ist beispielsweise eine Staftrocknung schon innerhalb weniger Minuten, wie etwa 10 Minuten, bei Raumtemperatur erzielbar.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Alle Teile (T) und Prozentangaben (%) beziehen sich auf das Gewicht.

Synthese von Enamin-funktionalisierten Harzen
(Komponente A)

BEISPIEL 1

a) Synthese eines OH-funktionellen Harzes In einem 4 l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Rückflußkolben und Tropftrichter versehen ist, werden 600 T Toluol vorgelegt und unter Röhren auf 111 °C erhitzt. Innerhalb von 5h wird eine Mischung aus

235 T Methylmethacrylat

280 T Styrol

307 T Ethylmethacrylat

543 T Butanolmonoacrylat und

40 T Tert.-Butylperoatoat

zudosiert. Das entstandene Produkt hat eine Viskosität von 910 mPas (25 °C), einen Festkörper von 69,6% (1h/150 °C) und eine OH Zahl von 150.

b) 1300 T des so hergestellten OH-funktionellen Harzes werden unter Anlegen eines Vakuums bei 110 °C vom Lösemittel befreit. Danach werden bei 110 °C 585 T Acetessigsäureethylester zugetropft. Es wird auf 130 °C erwärmt, wobei Ethanol (ca. 112 g) abspaltet. Nach stufenweiser Erhöhung der Temperatur auf 170 °C werden danach unter Vakuum alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Zuletzt wird mit 1000 T Xylol verdünnt. Das Produkt hat einen Festkörper von 61,6% (1h/150 °C) und nach Einstellen des Festkörpers auf 50% mittels Butylacetat 98/100 eine Viskosität von 490 mPas (25 °C).

c) 400 T des so hergestellten Acetessigester-funktionalisierten Harzes werden mit 1 T 98%iger Ameisensäure und 43 T 25%iger wässriger NH₃-Lösung vorgelegt und auf 85 °C erhitzt, wobei innerhalb von 2 1/2h ca. 11 g Wasser abgespalten. Nach beendeter Reaktion wird mit Butylacetat 98/100 ein Festkörpergehalt von 50% eingestellt. Das Produkt hat dann eine Viskosität von 535 mPas (25 °C).

BEISPIEL 2

900 T des Acetessigester-funktionalisierten Harzes von Beispiel 1 werden mit 1 T 98%iger Ameisensäure und 134 T n-Hexylamin versetzt, auf 85 °C erhitzt und innerhalb von 2 1/2h ca. 24 g Wasser abgespalten. Danach wird mit Butylacetat 98/100 ein Festkörper von 50% eingestellt. Das Produkt hat dann eine Viskosität von 1010 mPas (25 °C).

BEISPIEL 3

900 T des Acetessigesterfunktionalisierten Harzes von Beispiel 1 wurden mit 1 T 98%iger Amei-

säure und 195 T Di-n-Butylamin versetzt. Nach Erhitzen auf 85 °C werden innerhalb von 3h ca. 27 g Wasser abgespalten. Danach wird mit Butylacetat 98/100 ein Festkörper von 50% eingestellt. Das Produkt hat dann eine Viskosität von 1390 mPas (25 °C).

Synthese einer Acryloyl-ungesättigten Verbindung
(Komponente B))

BEISPIEL 4

a) In einem 4 l-Dreihalskolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und einem Rückflußkühler versehen ist, werden 1000 T Xylol vorgelegt und unter Röhren auf 90 °C erhitzt. Innerhalb von 5h wird eine Mischung aus

380 T Glycidylmethacrylat

128 T Butylmethacrylat

252 T Butylacrylat

200 T Styrol und

40 T Tert.-Butylperoatoat

zugetropft. Das erhaltene epoxifunktionelle Harz hat eine Viskosität von 70 mPas (25 °C) und einen Festkörper von 50,1% (1h/150 °C).

b) 800 T dieses Harzes werden in einem 2 l-Kolben, der mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehen ist, unter Röhren auf 90 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wird eine Mischung aus 50 T Acrylsäure und 1 T Triphenylphosphit innerhalb von 20 min. zugetropft und anschließend bis zum Erreichen einer Säurezahl von 1 umgesetzt.

Herstellung von Lacken

BEISPIEL 5

27 T Enamin-funktionalisiertes Harz von Beispiel 1 (Komponente A), 73 T Acryloylungsättigte Verbindung von Beispiel 4 (Komponente B)), 6,4 T Katalysatorlösung (20 T Triphenylphosphin in 80 T Butylacetat), 0,25 T Verlaufsmittel auf der Basis eines organofunktionellen Silikonöls (Handelsprodukt Additol XL 121), 1,6 T Lichtschutzmittel (0,8 T Lösung eines sterisch gehinderten Amins (Handelsprodukt Tinuvin 292) und 0,8 T eines Benzotriazol-derivats (Handelsprodukt Tinuvin 1130)

wurden homogenisiert und mit einer Lösemittelbeschleunigung bestehend aus Butylglycolacetat: Methoxypropylacetat:Xylol:Butylacetat im Verhältnis 20:20:30:30 auf eine Verarbeitungsviskosität von 17 bis 20° nach DIN 53211 eingestellt und auf einen handelsüblichen Basislack auf der Basis organischer Lösemittel naß-in-naß in 2 bis 3 Spritzgängen mit einer Trockenfilmdicke von 40 bis 100 µm appliziert.

BEISPIEL 6

Es wurde wie in Beispiel 5 gearbeitet, wobei jedoch als Komponente A)

33 T des Enamin-funktionalisierten Harzes von Beispiel 2 und als Komponente B)

67 T der Acryloyl-ungesättigten Verbindungen von Beispiel 4 verwendet wurden.

BEISPIEL 7

Herstellung eines pigmentierten Decklackes:

51 T Acryloyl-ungesättigtes Harz von Beispiel 4 (Komponente B),

1,5 T Verlaufsmittel (wie Beispiel 5), und

8,3 T eines organischen Rotpigments

wurden mit einem Dissolver vordispersiert und dann in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen.

Die so erhaltene Pigmentdispersion wurde mit weiteren 163 T des Acryloylungsättigten Harzes unter Rühren vermischt.

Dieser so erhaltene pigmentierte Lack wurde mit

79 T Enamin-funktionalisiertem Harz von Beispiel 1 (Komponente A) und

9 T Katalysatorlösung (20 T Triphenylphosphin und 4 T Diazabicycloundecen in 80 T Butylacetat)

vermischt, mit Butylacetat auf eine Verarbeitungsviskosität von 17 bis 20° nach DIN 53211 eingestellt und auf einen vorgetrockneten, handelsüblichen Polyurethar-Füller mit einer Trockenfilmdicke von 50 bis 80 µm appliziert.

Die in den Beispielen 5, 6 und 7 applizierten Systeme zeigten bei Raumtemperatur eine rasche Staubtrocknung (10 min.), eine schnelle Vernetzung, ein rasches Erreichen der Superbenzinbeständigkeit (nach 16 Stunden) sowie eine hochglänzende Oberfläche mit gutem Verlauf und guter Härte.

Patentansprüche

1. Bindemittelzusammensetzung auf der Basis einer CH-aziden Komponente (A) und einer α,β -ungesättigten Komponente (B), dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält

A) als CH-azide Komponente ein Polymer mit mindestens zwei Enaminfunktionen im Molekül, erhalten durch Umesterung eines aliphatischen β -Ketocarbonsäureesters mit einer oder mehreren hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen oder Polymeren, die mindestens zwei Hydroxylgruppen im Molekül enthalten mit einer OH-Zahl von mindestens 50 und einem Zahlenmittel des Molekulargewichts von bis zu 10000,

und anschließende Umsetzung mit Ammoniak, primären und/oder sekundären Aminen,

und

B) als α,β -ungesättigte Komponente eine Verbindung mit mindestens zwei Gruppen der allgemeinen Formel



worin X die Bedeutung von -CO- hat, das über den Rest eines zwei- oder mehrwertigen Alkohols, eines Di- oder Polyamins oder Aminoalkohols an eine weitere Gruppe $R_1 R_2 C = CR_3 X$ gebunden ist, $R_1 R_2$ und R_3 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder ein gerader oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der olefinische Unsättigungen und/oder eine oder mehrere Hydroxylgruppen aufweisen kann,

sind,

wobei die Komponenten A) und B) im Verhältnis von 2:1 bis 1:1,5, bezogen auf ihre Äquivalentgewichte, vorliegen, die Zusammensetzung als Zweikomponenten-System vorliegt und die Komponente A) zusätzlich enthält

C) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die Summe der Gewichte der Komponenten A) und B) eines Katalysators in Form einer Lewis- oder Brönstedt-Base, wobei die konjugierten Säuren der letzteren einen pKA-Wert von mindestens 10 haben.

2. Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch

1, dadurch gekennzeichnet, daß die hydroxylgruppenhaltige Verbindung oder das hydroxylgruppenhaltige Polymere ausgewählt ist aus

a) Polyolen aus der Gruppe von geraden oder verzweigten Alkan-di- und polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder

b) hydroxylgruppenhaltigen Poly(meth)acrylaten oder Poly(meth)acrylamiden auf der Basis von (Meth)Acrylsäurehydroxylalkylestern mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder (Meth)Acrylsäure-hydroxylalkylamiden mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, gegebenenfalls copolymerisiert mit α,β -ungesättigten Monomeren, mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn von 1000 bis 10000, oder

c) hydroxylgruppenhaltigen Poly(meth)acrylaten auf der Basis von (Meth)Acrylsäurehydroxylalkylestern mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen im Alkylteil und gegebenenfalls copolymerisierbaren α,β -ungesättigten Monomeren, die mit cyclischen Estern von Hydroxycarbonsäuren mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen modifiziert sind, mit einem

Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn von 1000 bis 10000, oder	5	einem oder mehreren organischen Lösemitteln, sowie lackübliche Additive.
d) Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen jeweils mit einem Zahlenmittel des Molekulargewichts Mn von 500 bis 2000.		
3. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 in Überzugsmitteln.	10	
4. Verwendung nach Anspruch 3 in Überzugsmitteln, die als Effektpigmente Metallschuppenpigmente und/oder Perlglanzpigmente enthalten.	15	
5. Verwendung nach Anspruch 3 in Überzugsmitteln, die Metallschuppenpigmente und gegebenenfalls farbgebende Pigmente sowie gegebenenfalls Füllstoffe enthalten.	20	
6. Verwendung nach Anspruch 3 in Überzugsmitteln, die farbgebende Pigmente und gegebenenfalls Füllstoffe enthalten.	25	
7. Verwendung nach Anspruch 3 in Überzugsmitteln, die Perlglanzpigmente und farbgebende Pigmente sowie gegebenenfalls Metallschuppenpigmente enthalten.	30	
8. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 zur Herstellung eines Überzuges auf einem Substrat.	35	
9. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2 in Überzugsmitteln für die Autoreparaturlackierung.	40	
10. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 in Überzugsmitteln für die Autoreparaturlackierung bei Härtungstemperaturen im Bereich von 20 bis 80 °C.	45	
11. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 in Klarlacken, Füllern oder Decklacken.	50	
12. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 in Metallpigmente enthaltenden Basislacken und/oder Klarlacken für eine mehrschichtige Lackierung.	55	
13. Verwendung der Bindemittelzusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2 in Überzugsmitteln für Holz, Textilien, Kunststoffe, Keramik und Glas.		
14. Überzugsmittel, enthaltend eine Bindemittelzusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, zusammen mit Wasser, und/oder		

Claims

1. Binder composition based on a CH-acid component (A) and an α,β -unsaturated component (B), characterised in that it contains
 - A) as the CH-acid component a polymer having at least two enamine functional groups per molecule, obtained by transesterification of an aliphatic β -ketocarboxylic acid ester with one or more compounds or polymers containing hydroxyl groups which have at least two hydroxyl groups per molecule, having an OH value of at least 50 and a number average molecular weight of up to 10,000, and subsequent reaction with ammonia, primary and/or secondary amines and
 - B) as α,β -unsature component a compound having at least two groups of the general formula
$$R_1 R_2 C = CR_3 X \quad (I)$$

in which X means -CO-, which is attached via the residue of a di- or polyhydric alcohol, of a di- or polyamine or aminoalcohol to another group $R_1 R_2 C = CR_3 X$, $R_1 R_2$ and R_3 are mutually independently a hydrogen atom or a straight or branched alkyl residue with 1 to 10 carbon atoms, which may have olefinic unsaturations and/or one or more hydroxyl groups,
 wherein components A) and B) are present in a ratio of 2:1 to 1:1.5 related to their equivalent weights,
 the composition is in the form of a two-component system and component A) additionally contains
 C) 0.01 to 5 wt.%, related to the sum of the weights of components A) and B), of a catalyst in the form of a Lewis or Brønsted base, wherein the conjugated acids of the latter have a pKA value of at least 10.
2. Binder composition according to claim 1, characterised in that the compound containing hydroxyl groups or the polymer containing hydroxyl groups is selected from
 - a) polyols from the group comprising straight or branched alkanedi- and polyols with 2 to 12 carbon atoms, or
 - b) poly(meth)acrylates or poly(meth)acrylamides containing hydroxyl groups based on (meth)acrylic acid hydroxyalkyl esters with 4 to 12 carbon atoms in the alkyl

portion or (meth)acrylic acid hydroxyalkylamides with 2 to 12 carbon atoms in the alkyl portion, optionally copolymerised with α,β -unsaturated monomers, with a number average molecular weight M_n of 1,000 to 10,000, or

c) poly(meth)acrylates containing hydroxyl groups based on (meth)acrylic acid hydroxyalkyl esters with 2 to 12 carbon atoms in the alkyl portion and optionally copolymerisable α,β -unsaturated monomers, which are modified with cyclic esters of hydroxycarboxylic acids having 4 to 6 carbon atoms, with a number average molecular weight M_n of 1,000 to 10,000, or

d) polyester polyols or polyether polyols each having a number average molecular weight M_n of 500 to 2,000.

3. Use of the binder composition according to claim 1 or 2 in coating compositions.

4. Use according to claim 3 in coating compositions which contain metal flake pigments and/or pearlescent pigments as effect pigments.

5. Use according to claim 3 in coating compositions which contain metal flake pigments and optionally chromophoric pigments optionally together with extenders.

6. Use according to claim 3 in coating compositions which contain chromophoric pigments and optionally extenders.

7. Use according to claim 3 in coating compositions which contain pearlescent pigments and chromophoric pigments optionally together with metal flake pigments.

8. Use of the binder composition according to claim 1 or 2 for the production of a coating on a substrate.

9. Use of the binder composition according to claim 1 or 2 in coating compositions for automotive repair lacquer coating.

10. Use of the binder composition according to claim 1 or 2 in coating compositions for automotive repair lacquer coating at curing temperatures in the range from 20 to 80 °C.

11. Use of the binder composition according to claim 1 or 2 in clear lacquers, surfacers or topcoat lacquers.

12. Use of the binder composition according to claim 1 or 2 in base lacquers containing metal pigments and/or clear lacquers for a multilayer lacquer coating.

13. Use of the binder composition according to claim 1 or 2 in coating compositions for wood, textiles, plastics, ceramics and glass.

14. Coating compositions containing a binder composition according to one of claims 1 or 2, together with water and/or one or more organic solvents, together with customary lacquer additives.

Revendications

1. Composition de liant à base d'un composant CH acide (A) et d'un composant α,β insaturé (B), caractérisée en ce qu'elle contient

A) comme composant CH acide, un polymère ayant au moins deux fonctions énamines dans la molécule, obtenu par transestérification d'un ester d'acide β -cétocarboxylique aliphatique avec un ou plusieurs composé(s) contenant des groupes hydroxyles ou des polymères contenant au moins deux groupes hydroxyles dans la molécule, ayant un indice OH d'au moins 50 et un poids moléculaire moyen en nombre allant jusqu'à 10 000, et réaction subséquente avec l'ammoniac, des amines primaires et/ou des amines secondaires, et

B) comme composant α,β insaturé, un composé ayant au moins deux groupes de formule générale

$$R_1 R_2 C = CR_3 X \quad (I)$$

où X signifie -CO- lié par le reste d'un alcool di- ou polyvalent, d'une di- ou polyamine ou d'un aminoalcool à un autre groupe $R_1 R_2 C = CR_3 X$, R_1 , R_2 , et R_3 étant, indépendamment les uns des autres, un atome d'hydrogène ou un reste alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 10 atomes de carbone, pouvant présenter des insaturations oléfiniques et/ou un ou plusieurs groupes hydroxyles, les composants A) et B) étant dans un rapport allant de 2:1 à 1:1,5, rapporté à leur poids équivalent, la composition se présentant sous la forme d'un système à deux composants et le composant A) contenant en plus

C) 0,01 à 5% en poids d'un catalyseur sous forme d'une base de Lewis ou d'une base de Brönstedt, rapporté à la somme des

poids des composants A) et B), les acides conjugués de celles-ci ayant un pKa d'au moins 10.

2. Composition de liant selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé contenant des groupes hydroxyles ou le polymère contenant des groupes hydroxyles est choisi parmi

5 a) les polyols provenant du groupe des alcanediols et des alcanopolyols linéaires ou ramifiés comportant 2 à 12 atomes de carbone ou

10 b) les poly(méth)acrylates ou poly(méth)acrylamides contenant des groupes hydroxyles à base d'esters hydroxyalkyliques de l'acide (méth)acrylique contenant 4 à 12 atomes de carbone dans la partie alkyle ou d'amides hydroxyalkyliques de l'acide (méth)acrylique contenant 2 à 12 atomes de carbone dans la partie alkyle, éventuellement copolymérisés avec des monomères α,β insaturés, ayant un poids moléculaire moyen en nombre Mn compris entre 1 000 et 10 000 ou

15 c) les poly(méth)acrylates contenant des groupes hydroxyles à base d'esters hydroxyalkyliques de l'acide (méth)acrylique ayant 2 à 12 atomes de carbone dans la partie alkyle et éventuellement les monomères α,β insaturés copolymérisables, modifiés avec des esters cycliques d'acides hydroxycarboxyliques ayant 4 à 6 atomes de carbone, présentant un poids moléculaire moyen en nombre Mn compris entre 1 000 et 10 000 ou

20 d) les polyester-polyols ou les polyéther-polyols ayant un poids moléculaire moyen en nombre Mn compris entre 500 et 2 000.

3. Utilisation de la composition de liant selon la revendication 1 ou 2 dans les compositions de revêtement.

4. Utilisation selon la revendication 3 dans les compositions de revêtement contenant comme pigments à effets spéciaux des pigments métalliques lamellaires et/ou des pigments nacrés.

5. Utilisation selon la revendication 3 dans les compositions de revêtement contenant des pigments métalliques lamellaires et éventuellement des pigments colorants, ainsi qu'éventuellement des charges.

6. Utilisation selon la revendication 3 dans les compositions de revêtement contenant des pigments colorants et éventuellement des charges.

7. Utilisation selon la revendication 3 dans les compositions de revêtement, contenant des pigments nacrés et des pigments colorants, ainsi qu'éventuellement des pigments métalliques lamellaires.

8. Utilisation de la composition de liant selon la revendication 1 ou 2 pour la réalisation d'un revêtement sur un substrat.

9. Utilisation de la composition de liant selon la revendication 1 ou 2 dans les compositions de revêtement pour les retouches de couches de peinture de voitures.

10. Utilisation de la composition de liant selon la revendication 1 ou 2 dans les compositions de revêtement pour les retouches de couches de peinture de voitures à des températures de durcissement comprises entre 20 et 80 °C.

11. Utilisation de la composition de liant selon la revendication 1 ou 2 dans les vernis transparents, les charges ou les vernis de surface.

12. Utilisation de la composition de liant selon la revendication 1 ou 2 dans des vernis de base et/ou dans des vernis transparents contenant des pigments métalliques pour un revêtement multi-couche.

13. Utilisation de la composition de liant selon la revendication 1 ou 2 dans les compositions de revêtement pour bois, matières textiles, matières plastiques, céramique et verre.

14. Composition de revêtement contenant une composition de liant selon la revendication 1 ou 2 avec de l'eau et/ou un ou plusieurs solvant(s) organique(s), ainsi que les additifs usuels dans les vernis.